

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

10/525014
PCT/JP-03/10900
REC'D 19 SEP 28.08.03
WIPO
PCT
Rec'd PCT/PTO 17 FEB 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 29日

出願番号

Application Number:

特願2002-250353

[ST.10/C]:

[JP2002-250353]

出願人

Applicant(s):

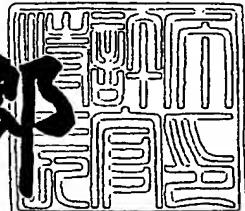
住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3047480

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P154732
 【提出日】 平成14年 8月29日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C09K 11/59
 C09K 11/77
 C09K 11/55
 H01J 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 武田 隆史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 大野 廉司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】

【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子用蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上である第一の金属元素M¹と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上である第二の金属元素M²と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である第三の金属元素M³とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上である第四の金属元素Ln¹が含有されてなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【請求項2】

金属酸化物が、一般式M¹M²_mM³_nO_{(2+3m+4n)/2}（式中のM¹、M²およびM³は前記と同じ意味を有し、mは0.5以上1.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。）で表される金属酸化物である請求項1記載の蛍光体。

【請求項3】

一般式(M¹_{1-a}Ln²_a)₂(M²_{1-b}Ln¹_b)₂M³₂O₉（式中のM¹、M²、M³およびLn¹はそれぞれ前記と同じ意味を有し、Ln²はSm、Eu、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上であり、aは0以上0.5以下の範囲であり、bは0以上0.5以下の範囲であり、a+bは0より大きい。）で表される請求項2記載の蛍光体。

【請求項4】

一般式(M¹_{1-c}Ln²_c)₃(M²_{1-d}Ln¹_d)₂M³₂O₁₀（式中のM¹、M²、M³、Ln¹およびLn²はそれぞれ前記と同じ意味を有し、cは0以上0.5以下の範囲であり、dは0以上0.5以下の範囲であり、c+dは0より大きい。）で表される請求項2記載の蛍光体。

【請求項5】

一般式(M¹_{1-e}Ln²_e)₃(M²_{1-f}Ln¹_f)₂M³₆O₁₈（式中のM¹、M²、M³

、 L_n^1 および L_n^2 はそれぞれ前記と同じ意味を有し、 e は0以上0.5以下の範囲であり、 f は0以上0.5以下の範囲であり、 $e+f$ は0より大きい。) で表される請求項2記載の蛍光体。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という。）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適な蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体はPDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に用いられている。真空紫外線等によって励起して発光させる蛍光体はすでに知られており、例えば、Ba、Mg、Al、Oと付活剤(Eu)とからなる $BaMgAl_{10}O_{17}$: Euが青色蛍光体として、Zn、Si、Oと付活剤(Mn)とからなる Zn_2SiO_4 : Mnが緑色蛍光体として、Y、Gd、B、Oと付活剤(Eu)とからなる(Y, Gd)BO₃: Euが赤色蛍光体として実用化されている。しかしながら、真空紫外線励起発光素子に用いられている蛍光体にはさらなる輝度の向上が望まれている。

【0003】

一方、Extended abstracts of the sixth international conference on the science and technology of display phosphors, 21-24には、CaとMgとSiとOと付活剤としてEuとが含有され、組成式 $CaMgSi_2O_6$: Euにより表わされる蛍光体が真空紫外線励起発光素子用の蛍光体として開示されているが、輝度は十分ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、より一層輝度の高い真空紫外線励起発光素子用の蛍光体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上が含有されてなる蛍光体は真空紫外線励起により従来の蛍光体より一層高い輝度を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、以下の(1)～(5)に関するものである。

(1) Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上である第一の金属元素M¹と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上である第二の金属元素M²と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である第三の金属元素M³とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上である第四の金属元素Ln¹が含有されてなることを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

(2) 金属酸化物が、一般式M¹M²_mM³_nO_{(2+3m+4n)/2} (式中のM¹、M²およびM³は前記と同じ意味を有し、mは0.5以上1.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。)で表される金属酸化物である前記(1)記載の蛍光体。

(3) 一般式(M¹_{1-a}Ln²_a)₂(M²_{1-b}Ln¹_b)₂M³₂O₉ (式中のM¹、M²、M³およびLn¹はそれぞれ前記と同じ意味を有し、Ln²はSm、Eu、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上であり、aは0以上0.5以下の範囲であり、bは0以上0.5以下の範囲であり、a+bは0より大きい。)で表さ

れる前記(2)記載の蛍光体。

(4) 一般式 $(M^1_{1-c}L_n{}^2)^3(M^2_{1-d}L_n{}^1)^2M^3_2O_{10}$ (式中のM¹、M²、M³、L_n¹およびL_n²はそれぞれ前記と同じ意味を有し、cは0以上0.5以下の範囲であり、dは0以上0.5以下の範囲であり、c+dは0より大きい。)

で表される前記(2)記載の蛍光体。

(5) 一般式 $(M^1_{1-e}L_n{}^2)^3(M^2_{1-f}L_n{}^1)^2M^3_6O_{18}$ (式中のM¹、M²、M³、L_n¹およびL_n²はそれぞれ前記と同じ意味を有し、eは0以上0.5以下の範囲であり、fは0以上0.5以下の範囲であり、e+fは0より大きい。)

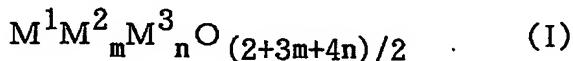
で表される前記(2)記載の蛍光体。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の真空紫外線励起発光素子用の蛍光体は、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる1種以上である第一の金属元素M¹と、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上である第二の金属元素M²と、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である第三の金属元素M³とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上である第四の金属元素L_n¹が含有されてなる蛍光体であり、金属酸化物が一般式



(式中のM¹、M²およびM³は前記と同じ意味を有し、mは0.5以上1.5以下の範囲であり、nは0.5以上2.5以下の範囲である。)

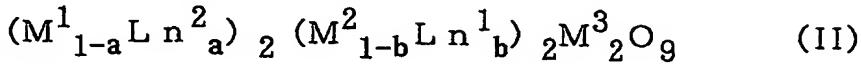
で表される金属酸化物である蛍光体が好ましい。

【0008】

本発明の蛍光体の発光色は付活剤として含まれる金属元素とその価数によって変化する。例えば、3価のTbが含有されれば通常は緑色となるが、同じEuであっても、Euが2価であり上記一般式(I)の2価のM¹を置換している場合は発光色は通常は青色となり、Euが3価となり上記一般式の3価のM²を置換していれば発光色は通常は赤色となる。

【0009】

一般式(I)において $m=1$ および $n=1$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式

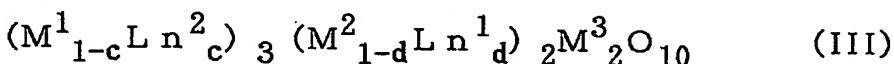


(ただし、 a は0以上0.5以下の範囲であり、 b は0以上0.5以下の範囲であり、 $a+b$ は0より大きい。)

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $a+b$ は0.03以上0.3以下の範囲がさらに一層好ましい。

【0010】

また、一般式(I)において $m=2/3$ および $n=2/3$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式

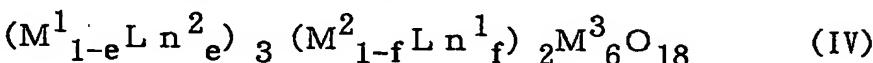


(ただし、 c は0以上0.5以下の範囲であり、 d は0以上0.5以下の範囲であり、 $c+d$ は0より大きい。)

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $c+d$ は0.03以上0.3以下の範囲がさらに一層好ましい。

【0011】

また、一般式(I)において $m=2/3$ および $n=2$ の場合で表される金属酸化物に付活剤が含有されてなり、一般式



(ただし、 e は0以上0.5以下の範囲であり、 f は0以上0.5以下の範囲であり、 $e+f$ は0より大きい。)

により表される蛍光体がさらに好ましい蛍光体の一つである。 $e+f$ は0.03以上0.3以下の範囲がさらに一層好ましい。

【0012】

以下に本発明の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法について説明する

本発明の蛍光体の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成によりCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる

1種以上、Y、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる1種以上、SiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上とを含有する金属酸化物に、付活剤としてCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、およびMnからなる群より選ばれる1種以上が含有されてなる蛍光体に、この混合物を焼成することにより製造することができる。すなわち、これらの金属元素を含む化合物を所定の組成となるように秤量して混合した後、焼成することにより製造することができる。

【0013】

例えば、本発明の蛍光体の好ましい組成の例として、組成式が $\text{Ca}_2(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ で表される蛍光体は、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 SiO_2 を $\text{Ca} : \text{Y} : \text{Eu} : \text{Si}$ のモル比が $1 : 0.95 : 0.05 : 1$ になるように秤量して混合した後、大気中で例えば 1600°C で焼成することにより得ることができる。

【0014】

本発明の蛍光体を製造するためのカルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、イットリウム化合物、ランタン化合物、ガドリニウム化合物、ルテニウム化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物としては、また、付活剤となるセリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルピウム、ツリウム、イッテルビウム、マンガンを含む化合物としては、高純度（純度99重量%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シウウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（純度99重量%以上）の酸化物を用いることができる。これらの化合物の混合には、通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機、または攪拌装置等を用いることができる。

【0015】

次いで、得られた混合物を、例えば 1000°C から 1700°C の温度範囲にて1～100時間焼成することにより本発明の蛍光体が得られる。原料に水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シウウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものを使用した場合、焼成の前に、化合物の分解や水分の除去のために、例え

ば600℃から900℃の温度範囲にて仮焼することも可能である。

【0016】

焼成の雰囲気は特に限定されるものではないが、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウムを付活剤として用いた場合は空気、酸素、酸素を含むアルゴン等の酸化性雰囲気中で焼成することが好ましく、セリウム、テルビウムを付活剤として用いた場合は、例えば水素を0.1～10体積%含む窒素や水素を0.1～10体積%含むアルゴン等の還元性雰囲気で焼成することが好ましい。ユーロピウム、イッテルビウム、サマリウム、マンガンを付活剤として用いた場合で、それぞれの元素の価数をそれぞれの元素の高い方の価数に保ちたい場合は前記のような酸化性雰囲気中で焼成することが好ましく、それぞれの元素の低い方の価数に保ちたい場合は前記のような還元性雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0017】

また仮焼を行うときの雰囲気は特に限定されず、酸化性雰囲気、還元性雰囲気、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気のいずれでもよい。また、焼成反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。蛍光体の粒子の結晶性を高めるために、再焼成することもできる。

【0018】

さらに上記方法にて得られた蛍光体を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉碎解碎することができる。また、洗浄、分級することができる。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、再焼成を行うこともできる。

【0019】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は真空紫外線励起によって高い輝度が得られ、PDPおよび希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子に好適である。

【0020】

ここで、本発明の蛍光体を用いてなる真空紫外線励起発光素子の例としてPDPの製造方法について説明する。PDPの製造方法としては、例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すな

わち、青色、緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物および有機溶媒からなるバインダーと混合して蛍光物質ペーストを調製する。この蛍光体ペーストまたは蛍光物質ペーストをスクリーン印刷などの方法によって背面基板の内面の隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に塗布した後、300～600℃の温度範囲で熱処理し、それぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを製造することができる。

【0021】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】

比較例1

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学工業（株）製、 MgCO_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）の各原料を $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ のモル比が0.97:1:0.015:2になるように秤量、混合した後、2体積%の H_2 を含有するAr雰囲気中で1400℃の温度で2時間焼成した。このようにして、組成式が $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa (5×10^{-2} Torr) 以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、得られた輝度を100とした。

【0023】

実施例1

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 CaCO_3 ）、酸化イットリウム（

信越化学工業（株）製、 Y_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $CaCO_3$ ： Y_2O_3 ： Eu_2O_3 ： SiO_2 のモル比が $0.95 : 0.5 : 0.025 : 1$ になるように配合、混合した後、2体積% H_2 含有Ar雰囲気中で $1400^{\circ}C$ の温度で2時間保持して焼成した。このようにして、組成式が $(Ca_{0.95}Eu_{0.05})_2Y_2Si_2O_9$ （一般式（II）において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^2 がEu、 $a = 0.05$ 、 $b = 0$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、 $6.7 Pa (5 \times 10^{-2} Torr)$ 以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ $146 nm$ ランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、得られた輝度は比較例1の輝度を100とすると、108であった。

【0024】

実施例2

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 $CaCO_3$ ）、酸化イットリウム（信越化学工業（株）製、 Y_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学工業（株）製、 Eu_2O_3 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $CaCO_3$ ： Y_2O_3 ： Eu_2O_3 ： SiO_2 のモル比が $1 : 0.475 : 0.025 : 1$ になるように配合、混合した後、大気中で $1600^{\circ}C$ の温度で2時間焼成した。このようにして、組成式が $Ca_2(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2Si_2O_9$ （一般式（II）において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^2 がEu、 $a = 0$ 、 $b = 0.05$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、 $6.7 Pa (5 \times 10^{-2} Torr)$ 以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ $146 nm$ ランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、赤色の発光を示し、得られた輝度は比較例1の輝度を100とすると、125であった。

【0025】

実施例3

炭酸カルシウム（和光純薬工業（株）製、 $CaCO_3$ ）、酸化セリウム（信越化学工業（株）製、 CeO_2 ）、酸化珪素（和光純薬工業（株）製、 SiO_2 ）各原料を $CaCO_3$ ： Y_2O_3 ： CeO_2 ： SiO_2 のモル比が $1 : 0.475 : 0.$

0.5:1になるように配合、混合した後、還元雰囲気中で1400℃の温度で2時間保持して焼成した。このようにして、組成式が $\text{Ca}_2(\text{Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05})_2\text{Si}_2\text{O}_9$ （一般式（II）において M^1 がCa、 M^2 がY、 M^3 がSi、 Ln^1 がCe、 $a = 0$ 、 $b = 0.05$ の場合である。）により表される蛍光体を得た。この蛍光体に、6.7Pa（ 5×10^{-2} Torr）以下の真空槽内で、得られた蛍光体にエキシマ146nmランプ（ウシオ電機社製、H0012型）を用いて紫外線を照射したところ、青色の発光を示し、比較例1の輝度を100とすると、107であった。

【0026】

【発明の効果】

本発明の蛍光体は真空紫外線励起による発光の輝度が高く、特にPDPや希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子用に好適であり、高輝度の真空紫外線励起発光素子が実現できるので、工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

従来の蛍光体より一層輝度の高い真空紫外線励起発光素子用の蛍光体を提供する。

【解決手段】

C a、S r およびB a からなる群より選ばれる1種以上である第一の金属元素M¹と、Y、L a、G d およびL u からなる群より選ばれる1種以上である第二の金属元素M²と、S i およびG e からなる群より選ばれる1種以上である第三の金属元素M³とを含有する金属酸化物に、付活剤としてC e、P r、N d、P m、S m、E u、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、およびM n S m、E u、Y b およびM n からなる群より選ばれる1種以上である第四の金属元素L n¹が含有されてなる真空紫外線励起発光素子用蛍光体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月 28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 5月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.